

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-152592

(43)Date of publication of application : 18.06.1993

(51)Int.Cl.

H01L 31/04

(21)Application number : 04-093191

(71)Applicant : FUJI ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 14.04.1992

(72)Inventor : FUJIKAKE SHINJI

(30)Priority

Priority number : 03249936

Priority date : 30.09.1991

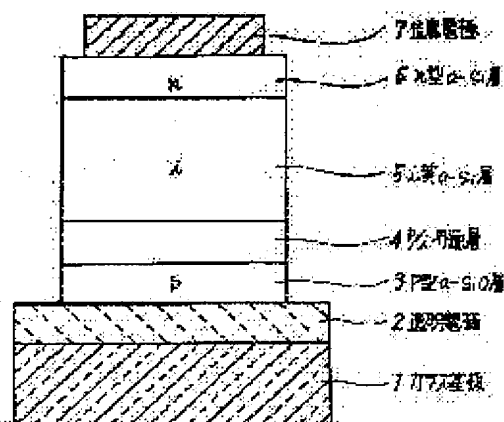
Priority country : JP

(54) THIN FILM SOLAR CELL AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To decrease absorbing loss of light by applying materials having large optical gap on a p-layer or nlayer of the light-incoming side of a p-i-n junction structure, and at the same time, to control the reduction of factors by holding conductivity of more than 10^{-8} S/cm.

CONSTITUTION: A p-layer 3 or n-layer is formed by adding doping gas to a mixed gas of SiH_4 gas and CO_2 gas diluted by H_2 . At the time, it is made possible to obtain the a-SiO film having powerful conductivity with the optical gap of more than 2.0eV by holding the optical gas of 2.0 to 2.2eV and holding $\sigma_{\text{ph}}/\sigma_{\text{d}}$ of less than 5. To obtain such the a-SiO film, the rate of dilution of hydrogen at the time of film formation should be 10 to 50, and the temperature of a substrate should be 150 to 250° C.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

20.02.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3248227

[Date of registration]

09.11.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-152592

(43)公開日 平成5年(1993)6月18日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

H 0 1 L 31/04

7376-4M

H 0 1 L 31/04

B

審査請求 未請求 請求項の数5(全10頁)

(21)出願番号 特願平4-93191

(22)出願日 平成4年(1992)4月14日

(31)優先権主張番号 特願平3-249936

(32)優先日 平3(1991)9月30日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000005234

富士電機株式会社

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

(72)発明者 藤掛 伸二

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

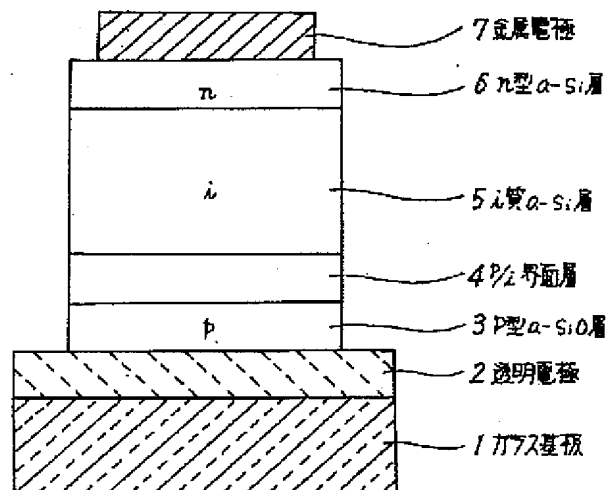
(74)代理人 弁理士 山口 巖

(54)【発明の名称】 薄膜太陽電池およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 p-i-n接合構造の光入射側のp層あるいはn層に光学ギャップの大きい材料を用いて光吸収ロスを少なくすると同時に電気伝導度を 10^{-8} S/cm以上としてフィルファクタの低下を抑える。

【構成】 SiH_4 、 CO_2 を H_2 で希釈した混合ガスを用い、ドーピングガスを添加してp層またはn層を形成し、その際光学ギャップを2.0~2.2 eV、 σ_{ph}/σ_d を5以下にすることにより、光学ギャップ2.0 eV以上で電気伝導度の大きいa-SiO膜を得る。このようなa-SiO膜を得るためには、成膜時の水素希釈度を10~50、基板温度を150~250℃にする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】非晶質シリコンを主材料としたp-i-n接合構造を有するものにおいて、i層の光入射側にあるp層あるいはn層が、一般式 $a-Si(1-x)O_x$ で表わされ、 $0.10 < x < 0.40$ である非晶質シリコンオキシドからなり、かつその光学ギャップが2.0 eVないし2.2 eV、25℃における光導電率と暗導電率の比が5以下であることを特徴とする薄膜太陽電池。

【請求項2】i層の光入射側にある層がp層であり、p層とi層の間にIII族の不純物添加量がp層より低い非晶質シリコンカーバイド層が介在する請求項1記載の薄膜太陽電池。

【請求項3】i層の光入射側にある層がp層であり、p層とi層の間にIII族の不純物添加量がp層より低い非晶質シリコンオキシド層が介在する請求項1記載の薄膜太陽電池。

【請求項4】非晶質シリコンを主材料としたp-i-n接合構造を有する薄膜太陽電池の製造方法において、i層の光入射側にあるp層あるいはn層を、モノシランおよび二酸化炭素がモノシランの10ないし50倍の水素で希釈された混合ガスにドーピング用の不純物を含むガスを添加し、基板温度150～250℃で分解することにより基板上に生ずる非晶質シリコンオキシドによって形成することを特徴とする薄膜太陽電池の製造方法。

【請求項5】混合ガスの分解をグロー放電分解による請求項3記載の薄膜太陽電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、非晶質シリコン（以下a-Siと略す）を主材料としたp-i-n接合を有する薄膜太陽電池およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】原料ガスのグロー放電分解や光CVD法により形成されるa-Siを主材料とした太陽電池は薄膜、大面積化が容易という特長をもち、低コスト太陽電池として期待されている。この種の太陽電池の構造としてはp-i-n接合を有するp-i-n型a-Si太陽電池が一般的である。図2はこのような太陽電池の構造を示し、ガラス基板1の上に、透明電極2、p型a-Si層3、p/i界面層4、i質a-Si層5、n型a-Si層6、金属電極7を順次積層することにより作製される。この太陽電池は、ガラス基板1を通して入射する光により発電が起る。

【0003】ここで、発電に寄与するフォトキャリアは主にi層で発生し、pおよびn層はデッドレイヤーになっている。従って、p層から光が入射する太陽電池では、窓層にあたるp層の光透過率を高くし、できるだけ多くの光がi層まで到達できるようにすることが出力を増加させる上で重要である。そのためには、p層の光学ギャップ E_g を増加させて光学吸収ロスを減少させること

が有効である。このような目的からp型a-Si層に、例えば特開昭56-64476号公報などで公知のように炭素原子を添加したり、特開昭57-181176号公報で公知のように窒素原子を添加したり、特開昭56-142680号公報で公知のように酸素原子を添加したり、または特開昭58-196064号公報あるいは特開昭61-242085号公報で公知のように酸素原子と炭素原子を添加したりすることが試みられている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】p層成膜時に多量のCやNを添加して合金化を図ると光学ギャップを増加させることができる。しかし、同時に膜中に多量のダングリングボンドが誘起されるため電気伝導度が低下してしまう。通常、a-Si太陽電池では、フィルファクタの低下を抑えるために、p層に使用する膜の25℃における電気伝導度が $10^{-8} S/cm$ 以上になるように制限される。この条件を満たすためには上記のp型a-SiC:H(B)やp型a-SiN:H(B)では光学ギャップを2 eV以下にせざるを得なかった。従って、p層中での光吸収ロスが比較的大きく、短絡電流密度に換算して $1 \sim 2 mA/cm^2$ のロスを生じていた。また上記の特開昭61-242085号公報の記載によれば、ドーピングしないa-Si:O:C:H膜ではAMI(擬似太陽光)100 mW/cm²照射時に光学ギャップ2.0 eV以上の領域で電気伝導度(σ_d)は $10^{-12} \sim 10^{-13} S/cm$ 程度であり、ドーピングした時にどの程度の光学ギャップのp層が得られているかは明らかでない。

【0005】本発明の目的は、上述の情勢に立脚し、電気伝導度が $0.5 \sim 1 \times 10^{-6} S/cm$ で光学ギャップがより大きなa-Si系膜を窓層に用いたより高効率な薄膜太陽電池およびその製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上述の目的を達成するために、本発明はa-Siを主材料としたp-i-n接合構造を有する薄膜太陽電池において、i層の光入射側にあるp層あるいはn層が、一般式 $a-Si(1-x)O_x$ で表わされ、 $0.10 < x < 0.40$ であるa-SiOからなり、かつその光学ギャップが2.0 eV～2.2 eV、25℃における光導電率と暗導電率の比が5以下であるものとする。そして、i層の光入射側にある層がp層であり、p層とi層の間にIII族の不純物添加量がp層より低いa-SiC層あるいはa-SiOよりなる界面層が介在することも有効である。また本発明は、a-Siを主材料としたp-i-n接合構造を有する薄膜太陽電池の製造方法において、i層の光入射側にあるp層あるいはn層を、SiH₄およびCO₂がSiH₄の10～50倍の水素で希釈された混合ガスにドーピング用の不純物を含むガスを添加し、基板温度150～250℃で分解することにより基板上に生ずるa-SiOによって形成するものとする。そして混合ガスの分解をグロー放電分解によることが有効である。

【0007】

【作用】 SiH_4 、 CO_2 、 H_2 の混合ガスのグロー放電分解により形成される膜には、0.5%以上の炭素は取り込まれず、 $\text{a-Si}_{(1-x)}\text{O}_x$ で表わされ、 $0.10 < x < 0.40$ である a-SiO となる。一般に、 SiH_4 、 O_2 等により形成される膜は気相中で SiH_4 と O_2 が激しく反応して SiO_2 が生成されるため、これが膜中に取り込まれて欠陥の多い膜となってしまう。これに対し、上記の方法では SiH_4 と CO_2 が気中で反応しないため、 SiO_2 が生成されることがなく、欠陥の少ない良好な膜になる。さらに、光学ギャップを2.0～2.3 eVの範囲に、また光導電率 σ_{ph} と暗導電率 σ_d の比 σ_{ph}/σ_d を5以下とすることにより、2.0 eV以上の光学ギャップで電気伝導度 10^{-8} S/cm 以上のp層またはn層を窓層とするp-i-n接合薄膜太陽電池が得られる。そして、そのような膜特性をもつ a-SiO は、成膜時の基板温度および水素希釈度の調整により形成できる。

【0008】

【実施例】図1は本発明の一実施例の a-Si 太陽電池の断面構造を示し、図2と共通の部分には同一の符号が付されている。この太陽電池は以下のようにして作製される。まず、ガラス基板1の上に透明電極2として SnO_2 等の膜を5000～10000 Åの厚さに形成する。この基板をプラズマCVD装置に装着し、 SiH_4 （モノシラン）、 CO_2 を主ガス、 H_2 を希釈ガス、 B_2H_6 をドーピングガスとしてグロー放電分解法によりp型 a-SiO 膜3を100～200 Åの厚さに形成する。ここで、 B_2H_6 の添加量としては $\text{B}_2\text{H}_6/\text{SiH}_4 = 0.2 \sim 1\%$ 、成膜時の基板温度は140～250℃、水素希釈度（ H_2/SiH_4 ）は10～50の範囲内とする。続いて、 SiH_4 、 CH_4 を主ガス、 H_2 を希釈ガスとして a-SiC のp/i界面層4を50～200 Åの厚さに形成する。このp/i界面層4にはほう素を添加せず、光学ギャップがp層3とi層の中間的な値（1.8～2.0 eV）になるように成膜条件を選定した。さらに、基板温度を200～250℃に上昇させてから、 SiH_4 を主ガス、 H_2 を希釈ガスとしてi質 a-Si 層5を2000～5000 Åの厚さに形成し、その上に SiH_4 を主ガス、 H_2 を希釈ガス、 PH_3 をドーピングガスとしてn型 a-Si 層6を150～300 Åの厚さに形成する。最後に、金属電極7としてAgやAlの蒸着あるいはスパッタリング法とパターンニングにより形成する。

【0009】 SiH_4 、 CO_2 を主ガス、 H_2 を希釈ガスとして成膜した膜は、膜中炭素濃度が0.5%以下の a-SiO 膜になる。これは、作製された膜をX線光電子分光法（XPS）により組成分析することにより確認した。図3にガス流量比（ CO_2/SiH_4 ）とXPSにより求めたSi、O、Cの組成比を示す。いずれの膜についても炭素は検出限界（0.5%）以下になっている。

【0010】つぎに、 a-SiO 膜の成膜条件が膜特性、すなわち電気伝導度と光学ギャップとの関係に与える影

響を調べた。まず、水素希釈度の与える影響を調べるために次の実験を行った。結果を図4に示す。

使用ガス・・・ SiH_4 、 CO_2 、 H_2 、 B_2H_6
 ガス流量比・・・ $\text{H}_2/\text{SiH}_4 = 10, 15, 20, 30, 50$
 $\text{B}_2\text{H}_6/\text{SiH}_4 = 0.006$
 $\text{CO}_2/\text{SiH}_4 = 0.5 \sim 8$
 基板温度・・・200℃
 圧力・・・0.5 Torr

図4に示す結果から a-SiO 膜特性が水素希釈度に大きく依存することがわかる。 a-Si 太陽電池に使用して高い変換効率が得られるのは前述したように電気伝導度が 10^{-8} S/cm 以上の膜である。そこで、電気伝導度が $1 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ になる光学ギャップを求めた。水素希釈度10、15、20、30、50の膜についてみると、それぞれ、2.04 eV、2.11 eV、2.12 eV、2.09 eV、2.03 eVになっている。すなわち、いずれも2.0 eV以上の光学ギャップが得られるが、特に望ましいのは水素希釈度20であり、15～30の範囲にあれば非常に良好な特性が得られることがわかった。

【0011】さらに基板温度の与える影響を調べるため次の実験を行った。結果を図5に示す。

使用ガス・・・ SiH_4 、 CO_2 、 H_2 、 B_2H_6
 ガス流量比・・・ $\text{H}_2/\text{SiH}_4 = 20$
 $\text{B}_2\text{H}_6/\text{SiH}_4 = 0.006$
 $\text{CO}_2/\text{SiH}_4 = 0.5 \sim 8$
 基板温度・・・140、170、200、250℃
 圧力・・・0.5 Torr

図5に示す結果から a-SiO 膜特性は基板温度にも大きく依存することがわかる。電気伝導度が $1 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ になる光学ギャップは、基板温度140℃、170℃、200℃、250℃の膜について、それぞれ、2.08 eV、2.13 eV、2.12 eV、2.05 eVとなっている。すなわち、いずれも2.0 eV以上の水素ギャップが得られるが、特に望ましい基板温度は170℃であり、150～200℃の範囲にあれば良好な膜特性が得られることがわかった。なお、図4、5から 10^{-8} S/cm 以上の電気伝導度は光学ギャップ2.2 eV以下のときに得られることがわかった。

【0012】以上、水素希釈度と基板温度についていえば、水素希釈度20かつ基板温度170℃が最適な条件であり、このとき、電気伝導度が $1 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ になる光学ギャップは2.13 eVとなる。この光学ギャップは、従来の a-SiC 膜や a-SiN 膜に比べて0.1 eV以上高くなっており、極めてすぐれた特性が得られることがわかる。また、水素希釈度15～30かつ基板温度150℃～200℃の範囲にあれば、電気伝導度が $1 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ で光学ギャップが約2.1 eVとなるような良好な特性が得られることがわかる。

【0013】上記の最適な成膜条件、水素希釈度20、基板温度170℃で形成したp型 a-SiO 膜の25℃における光導電率、暗導電率を表1に示す。

【0014】

【表1】

	光導電率	暗導電率	
光学ギャップ (eV)	σ_{ph} (S/cm)	σ_d (S/cm)	σ_{ph}/σ_d
1.99	1.3×10^{-5}	5.1×10^{-6}	2.5
2.07	6.7×10^{-5}	2.8×10^{-6}	2.4
2.16	1.9×10^{-6}	7.1×10^{-7}	2.7
2.23	9.8×10^{-8}	2.8×10^{-8}	3.5
2.30	4.5×10^{-8}	7.9×10^{-9}	5.7
2.39	2.6×10^{-10}	2.0×10^{-11}	13.0

【0015】表1より 10^{-8} S/cm以上の電気伝導度を得るには、 σ_{ph}/σ_d が5以下であることが必要であることがわかった。つぎに、p型a-SiC膜およびp型a-SiO膜を適用して作製した図1と同様の構造およびそのp/i界面層4を省略した構造のシングルセルの特性比較を行った。ここで、シングルセルのp層、i層、n層の膜厚はそれぞれ100 Å、4000 Å、200 Åとした。セルに適用したp型a-SiO膜の成膜条件は次の通りである。

【0016】

使用ガス・・・SiH₄、CO₂、H₂、B₂H₆ガス流量比・・・H₂/SiH₄ = 20B₂H₆/SiH₄ = 0.006

*

*CO₂/SiH₄ = 2.5

基板温度・・・170℃

圧力・・・0.5 Torr

20 そして得られたp型a-SiO膜の特性は次の通りであった。

【0017】

光学ギャップ・・・2.16 eV

光導電率・・・ 1.1×10^{-6} S/cm電気伝導度・・・ 0.5×10^{-6} S/cm

作製したセルの変換効率をAM1.5、100 mW/cm²の光照射下で測定した結果を表2に示す。

【0018】

【表2】

p層	p/i界面層	開放電圧 V _{oc} (V)	短絡電流 J _{sc} (mA/cm ²)	フィルファクタ FF	変換効率 BPP(%)
a-SiC	あり	0.891	18.32	0.740	12.07
	なし	0.835	17.94	0.722	10.81
a-SiO	あり	0.892	19.13	0.733	12.50
	なし	0.820	18.78	0.719	11.07

【0019】この表から、a-SiO膜をp層に適用した方がa-SiC膜を適用したときよりも大きなJ_{sc}が得られ、p/i界面層あり、なしのそれぞれの場合でより高い効率が得られることがわかる。また、a-SiCのp/i界面層挿入効果は、p層がa-SiCよりなるときとa-SiOよりなるときとでほぼ同等であることがわかった。ところで、p/i界面層の役割は、これまで異種の材料（例えばa-SiCとa-Si）で生じる格子不整合を緩和することであるとされてきた。そこで、これまで用いられてきたp/i界面層は必ずp層もしくはi層と同じ材料であり、かつp層とi層の中間的な組成のもので

40 あった。従って、今回実施したa-SiOのp層とa-Siのi層の間にa-SiCのp/i界面層を挿入するような試みはこれまでになく、従来の理論では新たな格子不整合を発生させるだけであるとされてきた。しかし、現実にはp/i界面層の挿入で変換効率が向上しており、従来の理論では説明できない極めて驚くべき事実である。この事実を我々は以下のモデルで説明している。すなわち、p/i界面で生じる欠陥は格子不整合によるものでなく、p層中のほう素がi層にオードローブされたことにより生じたものである。したがって、p/i界面に、ほう素を含まず光学ギャップの大きな界面層を挿入すれ

ば、ほう素のi層へのオートドーブが抑制され、界面欠陥を減少させることができる。

【0020】図6にそれぞれa-SiCのp/i界面層を挿入した2種類のセルの分光感度特性を示す。この図から実線61に示すp型a-SiO膜を適用したセルの方が点線62に示すp型a-SiC膜を用いたセルよりも短波長光感度が向上していることがわかる。これらの結果から、p型a-SiO膜をセルに適用するとp型a-SiC膜を用いた場合よりも光吸収ロスを低減でき、このため短絡電流が向上した高い変換効率が得られることがわかる。

【0021】もちろん、p/i界面層4にa-SiOを用いることもできる。そのようなセルに挿入されたa-SiOのp/i界面層の成膜条件は下記の通りである。

使用ガス・・・SiH₄、CO₂、H₂

ガス流量比・・・H₂/SiH₄=20

CO₂/SiH₄=0.25

基板温度・・・170℃

圧力・・・0.5 Torr

得られた膜の特性は次の通りである。

【0022】

光学ギャップ・・・2.00 eV

光導電率・・・1.7×10⁻⁶ S/cm

電気伝導度・・・1.2×10⁻¹¹ S/cm

図7はこのようなa-SiOのp/i界面層4を有するセルの特性と界面層膜厚との関係を示す。図から分かるように、p/i界面層の挿入により開放電圧が増加し、変換効率が向上する。p/i界面層4の膜厚が90Åのとき、V_{oc}=0.899 V、J_{sc}=18.81mA/cm²、FF=0.740で12.5%の最高変換効率が得られている。そして、p/i界面層の膜厚は60~120 Åが望ましいが、30~180 Åの範囲であれば効果があることもわかる。

【0023】以上、a-SiO膜をp層に適用することについてのみ述べてきたが、本発明のa-SiO膜はn層に適用しても有効である。下記の成膜条件でn層を作製した結果、図8に示すように電気伝導度1×10⁻⁶ S/cmになる光学ギャップが2.1eVで良好な膜特性が得られている。

使用ガス・・・SiH₄、CO₂、H₂、PH₃

ガス流量比・・・H₂/SiH₄=20

PH₃/SiH₄=0.01

CO₂/SiH₄=0.5~8

基板温度・・・170℃

圧力・・・0.5 Torr

【0024】

【発明の効果】本発明によれば、p層をSiH₄、CO₂、H₂の混合ガスの分解により形成し、かつ成膜時の基板温度、水素希釈度を適当な値に制御して、光学ギャップ2.0~2.2 eV、σ_{ph}/σ_d>5以上にすることにより、電気伝導度が10⁻⁸ S/cm以上で光学ギャップが2.1 eV以上となる膜を形成することができる。これにより、従来の光学ギャップ2.0 eV以下のp層を用いた時に比べて光吸収ロスを低減でき、短絡電流密度を向上させることができる。さらに、p/i界面にほう素を添加せずに成膜したa-SiCあるいはa-SiOの界面層を挿入することと合わせて、従来のp層を用いたときよりも変換効率の高い太陽電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例のa-Si太陽電池のシングルセルの断面図

【図2】従来のa-Si太陽電池のシングルセルの断面図

【図3】a-SiO膜のガス流量比と組成比との関係線図

【図4】p型a-SiO膜特性と水素希釈度との関係線図

【図5】p型a-SiO膜特性と基板温度との関係線図

【図6】p層にa-SiO膜を用いたセルとa-SiC膜を用いたセルの分光感度特性線図

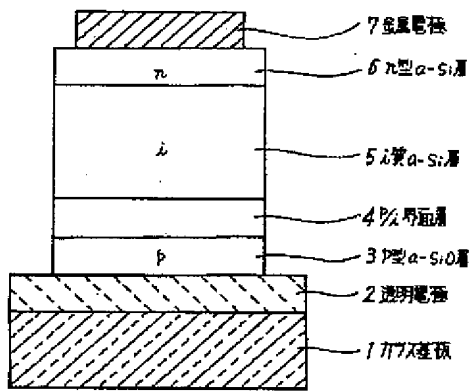
【図7】a-SiOのp/i界面層を挿入した太陽電池セルの特性と界面層膜厚との関係線図

【図8】n型a-SiO膜の電気伝導度と光学ギャップとの関係線図

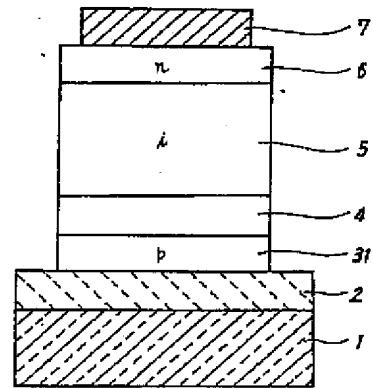
【符号の説明】

- 1 ガラス基板
- 2 透明電極
- 3 p型a-SiO層
- 4 p/i界面層
- 5 i質a-Si層
- 6 n型a-Si層
- 7 金属電極

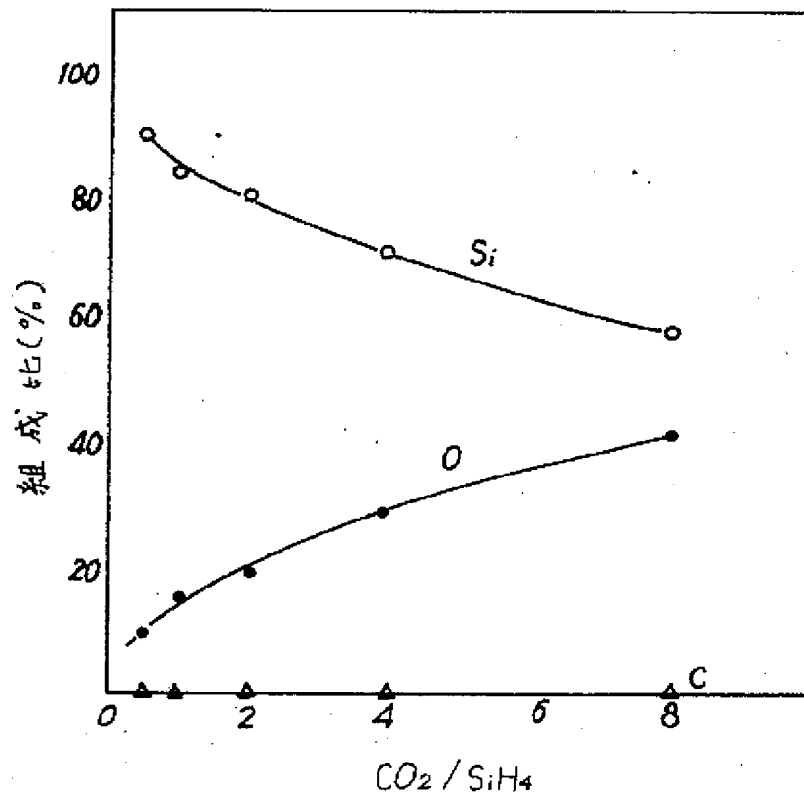
【図1】



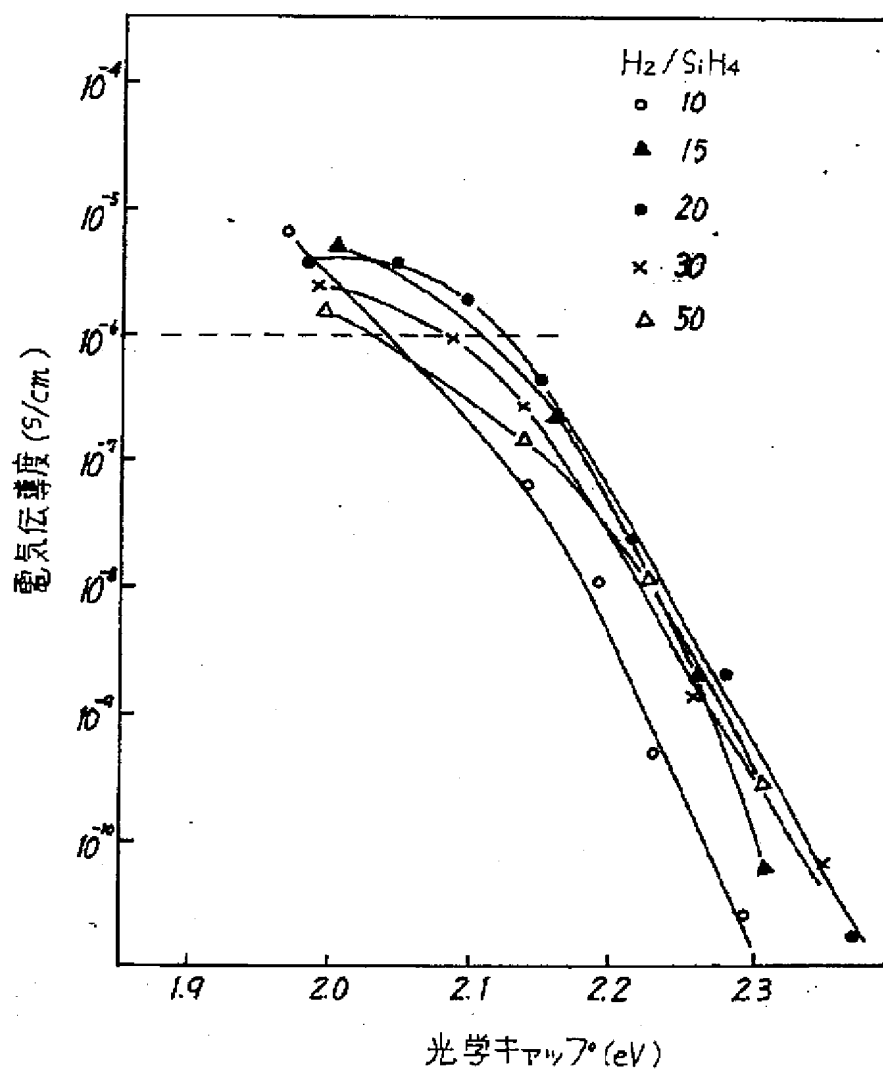
【図2】



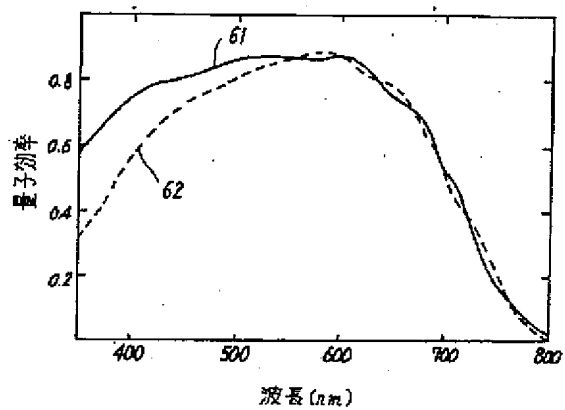
【図3】



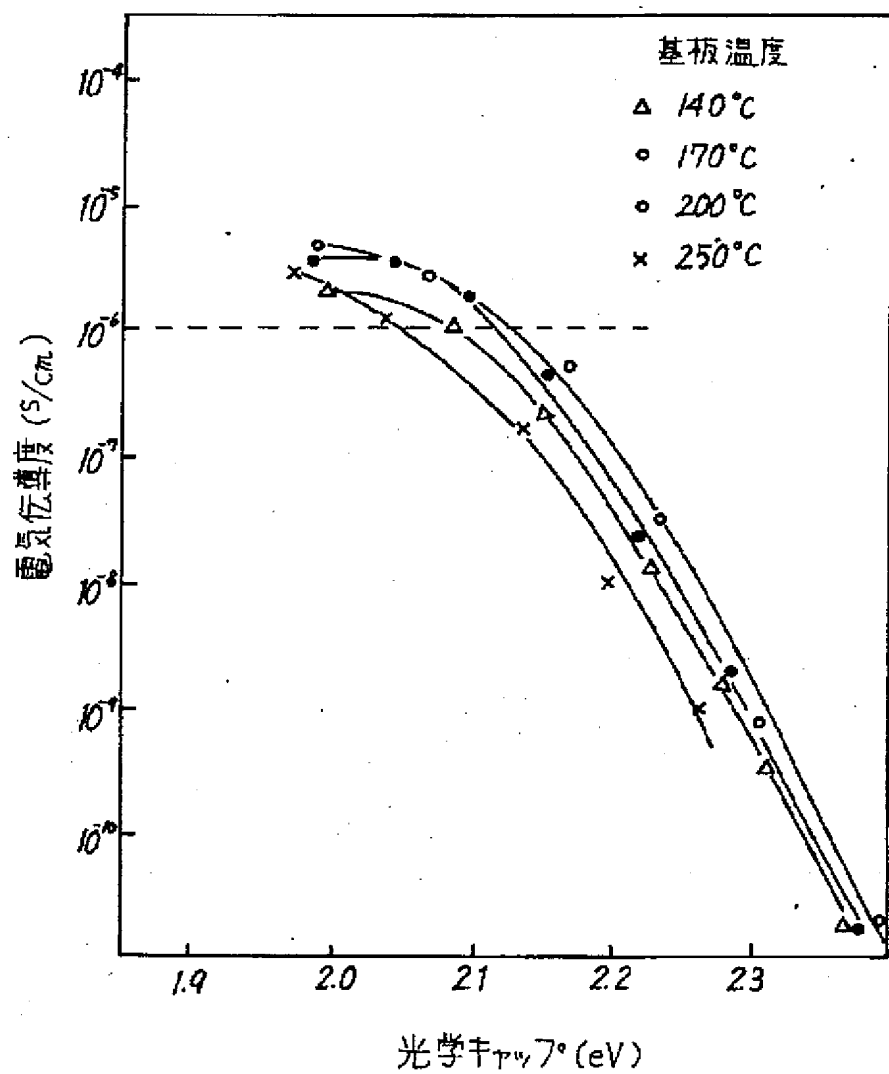
【図4】



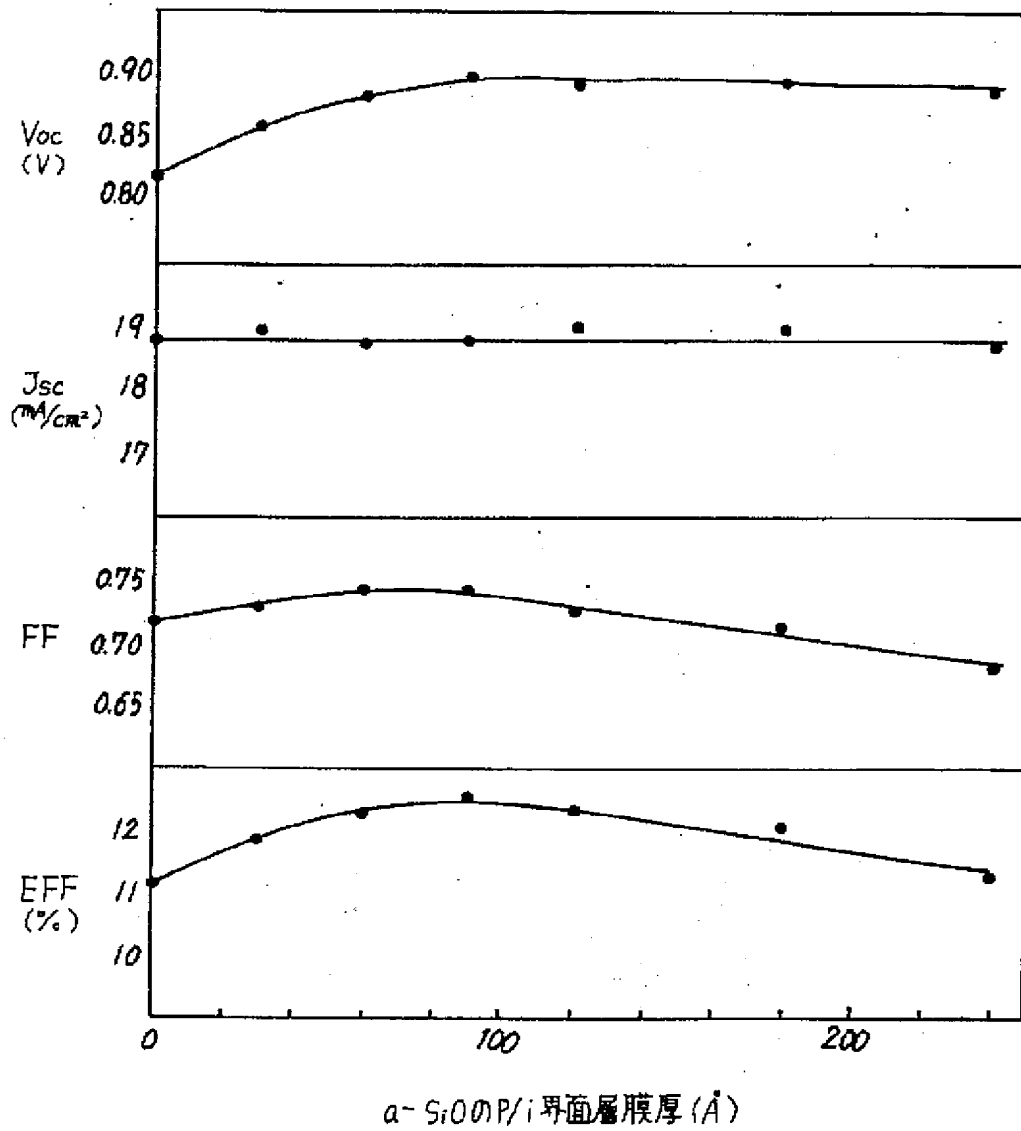
【図6】



【図5】



【図7】



【図8】

